

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 5 月 19 日 (19.05.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/044425 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01D 53/86,
39/00, 39/14, 39/20, F01N 3/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007771
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 28 日 (28.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-378333 2003 年 11 月 7 日 (07.11.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5030917 岐阜県大垣市神田町 2 丁目 1 番地 Gifu (JP).

方 1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP). 国枝 雅文 (KUNIEDA, Masafumi) [JP/JP]; 〒5030601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP).

(74) 代理人: 小川 順三, 外 (OGAWA, Junzo et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座 2 丁目 8 番 9 号 木挽館銀座ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

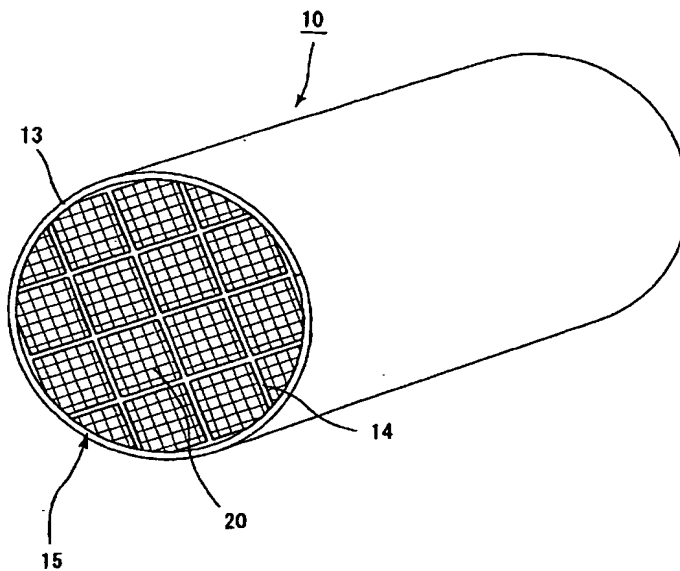
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 寛樹 (SATO, Hiroki) [JP/JP]; 〒5030601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

/続葉有/

(54) Title: HONEYCOMB FILTER FOR EXHAUST GAS PURIFICATION AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: 排気ガス浄化用ハニカムフィルタおよびその製造方法



(57) Abstract: A honeycomb filter for exhaust gas purification manufacturable with rather low temperature at low cost and excellent in characteristics such as acid resistance, alkali resistance, and strength (thermal shock) and a method of manufacturing the honeycomb filter. The honeycomb filter comprises honeycomb-shaped porous ceramic members in which a large number of cells are formed along the axial direction thereof and is formed so that a part or all of partition walls separating the adjacent cells from each other function as particulate collecting filters. The filter is characterized in that the ceramic members are formed of those containing silicon carbide, silicon, and silicon nitride.

/続葉有/



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の目的は、比較的低い温度で安価に製造することができるとともに、耐酸性、耐アルカリ性および強度（熱衝撃性）などの特性に優れた排気ガス浄化用ハニカムフィルタおよびその製造方法を提案することである。

本発明は、多数のセルが軸線方向に沿って設けられたハニカム形状の多孔質セラミック部材にて構成され、隣り合う各セルを隔てる隔壁の一部又は全部が、粒子捕集用フィルタとして機能するように構成されたフィルタにおいて、前記セラミック部材を、炭化珪素、シリコンおよび窒化珪素を含むものからなることを特徴とする。

明 細 書

排気ガス浄化用ハニカムフィルタおよびその製造方法

5 技術分野

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去するフィルタや、触媒担体等として用いられる排気ガス浄化用ハニカムフィルタおよびその製造方法に関する。

10 背景技術

ディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれる微粒子状物質除去用フィルタ、あるいは排気ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持してなる触媒担体としては、多孔質のハニカム構造体が広く用いられている。そして、このようなハニカム構造体を形成する材料としては、炭化珪素のような耐火性セラミックが知られている。

例えば、こうしたハニカム構造体の例としては、所定の比表面積と不純物含有量を有する炭化珪素粉末を出発原料とし、これを所望の形状に成形してから乾燥し、その後、1600～2000℃の温度で焼成することにより、ハニカム構造体とした多孔質炭化珪素質のフィルタや触媒担体が知られている。

なお、こうしたハニカム構造体に用いる多孔質炭化珪素焼結体としては、骨材となる炭化珪素粉末にガラス質フラックス、あるいは粘土質などの結合材を加え成形し、その後、成形体を前記結合材が熔融する温度で焼き固めるという方法によって製造されている。(例えば、特開平6-182228号公報)

しかしながら、炭化珪素粉末原料をガラス質材料で結合させる技術は、次のような問題があった。それは、このような方法で作製された焼結体を、ディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF)の材料として利用する場合、該フィルタに捕集されたパティキュレートをフィルタの再生のために燃焼させようとする、熱

伝導率が低いために、局所的な発熱が生じて構造部が破壊することがあった。

- また、炭化珪素粉末に、金属珪素粉末と有機バインダーとを添加し、混合および混練し、得られた混練物をハニカム形状に成形し、得られた成形体を仮焼して該成形体中の有機バインダーを除去したのち、本焼成することにより、ハニカム
- 5 構造体を製造する方法もある。(例えば、特開 2002-154876 号公報)

- しかしながら、原料炭化珪素粉末を金属珪素粉末を介して結合するという上記従来技術では、比較的低い焼成温度で製造することができ、熱伝導率も高く、十分に多孔質かつ高い比表面積をもつハニカム構造体を得られるが、前記金属珪素粉末が酸に比較的溶解しやすいという問題があった。しかも、このようにして
- 10 得られた焼結体をDPFとして用いた場合、該焼結体が燃料中に含まれる硫黄分等の燃焼により発生した酸性ガスに晒されるために、金属珪素の溶解に起因した破壊等が発生するおそれがあった。

- その上、金属珪素については、アルカリに対して比較的溶解しやすいため、このような焼結体を触媒担体として用いた場合、アルカリ成分である触媒を担持
- 15 した際に、金属珪素の溶解に起因した破壊等が発生するおそれがあった。

さらに、炭化珪素粉末を金属珪素で結合させて得られる焼結体は、強度が低いためにDPFとして用いた場合、走行中の振動等により破壊するおそれもあった。

- これに対して従来、骨材となる炭化珪素粉末と金属珪素粉末を含み、かつこの炭化珪素粉末及び／又は該金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相を形成してなる炭化珪素質多孔体が提案されている。(例えば、特開 2002-154882 号公報)
- 20

このような提案技術によれば、炭化珪素および金属珪素の表面もしくは周辺に酸素を含む相があることから、これをDPFとして用いた場合、耐酸性は向上するものの、耐アルカリ性および強度が十分でないという問題があった。

- 25 また、平均粒径 5~100 μm の炭化珪素粉末とこの粉末の平均粒径よりも小さい金属珪素粉末および成形助剤を混合して成形し、その成形体を窒化性ガス雰囲気中で金属珪素の熔融温度以下で焼成することにより、窒化珪素結合炭化珪素焼結

体を製造するという方法の提案もある。(例えば、特開平61-101465号公報)

また、炭化珪素と、金属シリコンとを混合して、ハニカム形状にし、不活性ガス中で焼結することで、炭化珪素、窒化珪素からなるセラミックヒータを製造する
5 という方法の提案もある。

(例えば、特開平9-106883号公報)

また、本願のもとになった先の出願を行った後に公開された技術の中に、炭化珪素と金属珪素を用いて、金属珪素を窒化珪素にさせる技術が提案されている

(例えば、特開2002-356384号公報、特開2003-154224号
10 公報)。

これらの提案技術によって得られる焼結体は、1300℃以上で、5時間以上の比較的長い時間に亘って窒素雰囲気中で作製するものであり、全ての金属珪素を窒化珪素に転化させる技術であると言える。即ち、耐熱性、耐蝕性、耐酸化性、耐衝撃性にすぐれているが、ハニカムフィルタに適用できるような高強度を有するもの
15 ではなく、耐熱衝撃性に問題がある。

発明の開示

本発明の目的は、炭化珪素のような耐火性粉末を含むにもかかわらず比較的低い温度で安価に製造することができるとともに、耐酸性、耐アルカリ性および強度(熱衝撃性)などの特性に優れた炭化珪素質多孔体からなる排気ガス浄化用ハニカムフィルタ(触媒担体を含む)およびその有利な製造方法を提案すること
20 にある。

上記目的の実現に向けた研究の中で、発明者らは、セラミック部材(ブロック)を形造る多孔質体中に、窒化珪素を含有させることが有利であるとの知見を得て、本発明を開発した。
25

すなわち、本発明は、軸線方向に沿って多数のセルが設けられ、これらのセルのうちの一部分が、一方の端部において封止される場合、その他方の端部側では、

解放されることとなる構造を有し、かつ隣り合う各セルを隔てる隔壁の一部又は全部が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された、ハニカム構造の多孔質セラミック部材の1または2以上の集合体からなる排気ガス浄化用ハニカムフィルタにおいて、前記セラミック部材が、炭化珪素、シリコンおよび窒化珪素を含むものからなることを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタである。

なお、本発明においては、多孔質の前記セラミック部材中に含まれる窒化珪素の含有量は、0.1～30 重量%程度含有することが好ましく、1.0～18 重量%であることがより好ましく、3～13 重量%であることがさらに好ましい。そして、前記セラミック部材は、隔壁表面の一部又は全部に触媒が付与されていることが好ましい。

また、本発明は、炭化珪素粉末に、シリコン粉末および有機バインダーを混練し、得られた混練物を、ハニカム構造を有するセラミック部材として成形し、このセラミック部材の軸線方向に沿って設けられた多数のセルのいずれか一方の端部のみを目封じし、次いで、仮焼して前記有機バインダーを除去してから本焼成し、その後、本焼成したセラミック部材と窒素雰囲気下において 800～1400 °C の温度範囲で熱処理することにより、炭化珪素、シリコンを窒化させることにより、炭化珪素、シリコンおよび窒化珪素を含有する多孔質セラミックフィルタを得ることを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法を提案する。

なお、前記多孔質セラミックフィルタに含まれる窒化珪素の含有量は、0.1～30 重量%であることが好ましく、1.0～18 重量%であることがより好ましく、3～13 重量%であることが最も好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明にかかる排ガス浄化用ハニカムフィルタの一例を示した斜視図である。

図2は、図1に示したハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材の一例を示した斜視図であり、(b)は、(a)に示した多孔質セラミック部材のA-A

線断面図である。

図 3 は、(a) は、本発明にかかるハニカムフィルタの別の一例を示した斜視図であり、(b) は、(a) に示したハニカムフィルタの B-B 線断面図である。

図 4 は、排気ガス浄化用ハニカムフィルタに含まれる窒化珪素量（重量%）に対する強度（MPa）の変化をプロットしたグラフである。

図 5 は、実施例 1 にかかるハニカムフィルタの横断面を走査電子顕微鏡で撮影した SEM 写真（1000 倍）である。

図 6 は、本発明にかかるハニカムフィルタを用いた排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

10

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらの実施形態にのみ限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

15

図 1 は、本発明のハニカムフィルタの一例を示す集合体型ハニカムフィルタの具体例を模式的に示した斜視図であり、図 2 (a) は、図 1 に示したハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材の一例を示した斜視図であり、図 2 (b) は、図 2 (a) に示した多孔質セラミック部材の A-A 線断面図である。

図 1 および図 2 に示したように、ハニカムフィルタ 10 は、柱状の多孔質セラミック部材 20 の複数個を、シール材層 14 を介して円柱状に組み立ててなるセラミックブロック 15 にて構成されており、このセラミックブロック 15 の周囲には、排気ガスの漏れを防止し、あるいは形状を整えるために、必要に応じて、シール材層 13 を囲繞した構成になっている。

上記円柱状のセラミックブロック 15 を構成する各多孔質セラミック部材 20 は、この実施形態では角柱状であり、その長手方向に多数のセル 21 が隔壁 23 を介して並設されており、各セル 21 は端部のいずれか一方のみが封止材 22 によ

り封止され、ガス流入側とガス流出側とに別れている。

このような構成により、排気ガス流入側のセル 2 1 a に流入した排気ガスは、これらのセル 2 1 を隔てる隔壁 2 3 を通過した後、隣り合うガス流出側のセル 2 1 b から流出されるようになっており、これらのセル 2 1 a、2 1 b どうしを隔てる隔壁 2 3 が粒子捕集用フィルタとして機能するものである。

また、図 3 (a) は、本発明のハニカムフィルタの他の例を示す一体型ハニカムフィルタの具体例を模式的に示した斜視図であり、図 3 (b) は、その B-B 線断面図である。

図 3 (a) に示したように、ハニカムフィルタ 3 0 は、多数のセル 3 1 が隔壁 3 3 を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなる円柱状のセラミックブロック 3 5 により構成されている。

上記ハニカムフィルタ 3 0 のセラミックブロック 3 5 は、図 3 (b) に示したように、一方の端部が封止されたセル 3 1 a に対し、隔壁 3 3 を挟んで、これと隣り合うセル 3 1 b は他方の端部が封止材 3 2 により封止され、セラミックブロック 3 5 の各端部では、開口部と閉止部が互い違いに形成されたハニカム構造体となっている。

このような構成により、排気ガス流入側のセル 3 1 a に流入した排気ガスは、このセル 3 1 a を隔てる隔壁 3 3 を通過した後、隣り合う排気ガス流出側のセル 3 1 b から流出するようになっており、これらのセル 3 1 a、3 1 b どうしを隔てる隔壁 3 3 が粒子捕集用フィルタとして機能するものである。

また、図 3 には示していないが、セラミックブロック 3 5 の周囲には、図 1 に示したハニカムフィルタ 1 0 と同様に、シール材層が形成していてもよい。

即ち、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの基本的な形態は、多数のセルが隔壁を隔ててその軸線方向（長手方向）に沿って規則的に形成（並設）された、多孔質セラミック焼結体（セラミックブロック）の断面が略正方形、長方形、三角形などの多角形もしくは円形、楕円形、各種柱状形に形成されたものであり、単体、もしくはそれらの集合体からなるものである。

上記セルは、濾過壁である隔壁によって互いに隔てられており、各セルの開口部は一方の端部側においては封止体（充填材）により封止されており、該当するそのセルの他方の端部は開放され、全体としては各端部とも解放部と封止部とが交互に、たとえば市松模様状を呈するように目封じされている。

- 5 そして、1もしくは2以上のセラミック部材の集合体からなるセラミックブロックは、断面略四角形状をなす多数のセルが形成されたハニカム構造を呈している。

上記ハニカム構造によれば、一のセルに流入した排気ガスは、必ず、隣り合う他のセルを隔てる隔壁、即ち濾過壁を通過した後、隣りの他のセルを経て流出するようになっており、これらのセル同士を隔てる壁部を粒子捕集用フィルタとして機能させるものである。

- 15 なお、封止用の前記充填材は、セラミック部材と同じ種類の多孔質セラミックを用いることがより望ましい。このような構成にすることで、両者の密着強度を高くすることができるとともに、充填材の熱膨張と、セラミック部材の熱膨張の整合を図ることができ、ひいては製造時や使用時の熱応力により、充填剤と壁部との間に隙間が生じたり、充填剤や充填剤に接触する部分の壁部にクラックが発生したりするのを防止することができるようになる。

なお、前記セルの密度は 100～400 個／平方インチ程度が好ましく、200～300 個／平方インチ程度がより好ましく、200 個／平方インチ程度が最も好ましい。

- 20 その理由は、100 個／平方インチ未満では、ススを捕集することができる有効な面積が小さいため、ススを捕集した後のスス層の厚みが大きくなってしまい、その結果、圧力損失の増大を招いてしまうからであり、一方、400 個／平方インチを超えると、ススが貫通孔の内部で目詰まりし、ススを濾過する機能が失われて、圧力損失が増大するからである。

- 25 上記セルのうちの約半数のものは、上流側端面において開口し、残りのものは下流側端面において開口しており、各セルを隔てるセル壁の厚さは 0.1～0.8mm 程度が好ましく、0.2～0.6mm 程度に設定することがより好ましく、0.25～0.45mm

程度が最も好ましい。

その理由は、0.1mm 未満では、排気ガス中のススがセル壁を通過しやすくなるので、ススの捕集効率が低下するためである。一方、0.8mm を超えると、排気ガスがセル壁を通過する時の抵抗が大きくなり、圧力損失が増大するためである。

- 5 このように、ハニカム構造を有する多孔質セラミック焼結体からなる前記フィルタは、多孔質の隔壁によって仕切られた構造を有するものであるが、その多孔質隔壁の気孔は、水銀圧入法によって測定された気孔径の平均値で $5\sim 40\mu\text{m}$ 程度の範囲内に調整してあり、その気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布における標準偏差の値が 0.40 以下にしたものが好適である。
- 10 上記セル壁の平均気孔径が上述した範囲内であれば、微細なディーゼルパティキュレートの捕集にも好適である。即ち、隔壁の平均気孔径を上記範囲内に設定することで、ディーゼルパティキュレートを確実に捕集することができる。一方、この隔壁の気孔径の平均値が $5\mu\text{m}$ 未満だと、内壁を排気ガスが通過する際の圧力損失が極端に大きくなり、エンジンの停止を引き起こしかねない。また、気孔
- 15 径の平均値が $40\mu\text{m}$ を超えると、微細なパティキュレートを効率よく捕集することができなくなる。

本発明のハニカム構造体を構成するセラミックブロックの気孔率は、 $30\sim 80\%$ であることが好ましく、 $35\sim 70\%$ がより好ましく、 $40\sim 60\%$ が最も好ましい範囲である。気孔率が 30% 未満であると、圧力損失が大きくなりすぎるためである。

- 20 一方、気孔率が 80% を越えると、所定の強度を保持できなくなったり、パティキュレートが漏れることがあるからである。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡 (SEM) による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

- 25 このようなセラミックブロックを製造する際に使用する原料粒子の粒径としては、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、 $0.5\sim 100\mu\text{m}$ 程度の平均粒子径を有するセラミック粒子 (炭化珪素) と、 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有するシリコン (金属珪素) とを用いることが望ましい。上記粒径のセラミ

ック粒子粉末を用いることで、上述した気孔率及び平均気孔径の多孔質セラミックからなるセラミックブロックを製造することができるからである。

- 5 なお、本発明におけるセラミック部材を構成する「シリコン」は、金属珪素、結晶性珪素、アモルファス珪素を含む概念であるが、金属珪素を用いることが好ましい実施の形態である。

ところで、本発明の特徴は、前記セラミック焼結体よりなるセラミック部材が、主として炭化珪素、シリコンおよび窒化珪素からなる多孔質焼結体にて構成されていることにある。なお、炭化珪素、窒化珪素、シリコン等の判断は、X線回折（JIS K0131-1996）等によって確認することができる。

- 10 上記の多孔質焼結体は、耐火性粒子である炭化珪素粉末の結合に金属珪素を利用することで、製造時において比較的低い温度でも焼成することができ、製造コストを抑えることができるようになるとともに、歩留まりを向上させることができる点で有利である。このような構成にすると、ガラス質を結合剤としたものに比べると、高い熱伝導性を得ることができ、そのため、DPFとして用いた場合
15 に、フィルタ再生のために堆積したパーティキュレートを燃焼させても、フィルタを損傷させるような局所的な温度上昇を阻止することができる。

すなわち、本発明にかかるハニカムフィルタは、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の他に、窒化珪素を含有しており、炭化珪素粉末や金属珪素粉末の表面に、該窒化珪素の膜を形成してなる点に特徴がある。

- 20 このような構成を有するフィルタがDPFとして用いられた場合、燃料中に含有する硫黄分等の燃焼により発生した酸性ガスに晒されても金属珪素の溶解に起因する破壊等が発生するようなことがない。しかも、これを触媒担体として用いた場合には、アルカリ成分である触媒を担持させても、金属珪素の溶解に起因して破壊等が発生するようなこともない。さらには、強度が向上しているために、
25 走行中の振動等により破壊等が発生する可能性がなくなる。

本発明にかかる排気ガス浄化用フィルタを構成する多孔質焼結体（セラミック部材は、上述したように、窒化珪素を含有したものであるが、その含有量は、0.1

～30 重量%程度であることが好ましく、1. 0～18 重量%程度がより好ましく、3～13 重量%が最も好ましい範囲である。

- 上記窒化珪素量が 0.1 重量%未満では、窒化珪素膜がほとんどない状態になり、上記のような効果が得られなくなるため好ましくないと考えられる。一方、この
- 5 窒化珪素量が 30 重量%を越えると、結合部のシリコンの大部分が窒化し、または窒化珪素のウィスカが多量に生成されて、結合部の密度が低下し、それに起因する熱伝導率の低下と、熱衝撃性の低下とを招き、さらには強度の低下を招くようになるため好ましくない。

- 本発明において、セラミック部材中の窒化珪素の量は、JIS R1603-1994 に規定された「ファインセラミックス用窒化珪素微粉末の化学分析方法」に準じて、加
- 10 圧酸分解、水蒸気蒸留分離、中和滴定法により、窒素量を測定し、窒化珪素 (Si_3N_4) の量に換算したものである。

- なお、上記窒素成分は、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺に、 $\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$ や $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ が単一もしくは混在した状態で存在し、その表面
- 15 はウィスカもしくは繊維状物質が一部生成した形態で存在し、その結果、耐酸化性、耐アルカリ性に優れ、触媒担体としての化学的安定性を向上させるという効果をもたらす。

- 本発明にかかるハニカムフィルタが、図 1 に示した集合体型ハニカムフィルタである場合、シール材層 13、14 は、多孔質セラミック部材 20 間、及び、セラ
- 20 ミックブロック 15 の外周に形成されている。そして、多孔質セラミック部材 20 間に形成されたシール材層 14 は、複数の多孔質セラミック部材 20 同士を結束する接着剤として機能し、一方、セラミックブロック 15 の外周に形成されたシール材層 13 は、本発明のハニカムフィルタを、内燃機関の排気通路に設置し、排ガス浄化装置として使用する場合、セラミックブロック 15 の外周から排気ガ
- 25 スが漏れ出すことを防止するための封止材として機能する。

なお、上述した通り、本発明のハニカムフィルタにおいて、シール材層は、多孔質セラミック部材間、及び、セラミックブロックの外周に形成されているが、

これらのシール材層は、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、上記シール材層が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じものであってもよく、異なるものであってもよい。

- 5 集合型ハニカムフィルタにおける上記シール材層を構成する材料としては、例えば、無機バインダーや、有機バインダー、無機繊維及び／または無機粒子から選ばれるいずれか一種以上からなるものを使用することができる。このシール材層は、前記多孔質セラミック部材の外壁、とくに多孔質セラミック焼結体との間に形成されるが、これらのシール材層は、同じ材料からなるものであってもよく、
- 10 また、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、上記シール材層が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じであってもよく、また、異なるものであってもよい。

- 上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を使用することができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いても
- 15 よい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルを使用することが望ましい。

上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を使用することができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。上記有機バインダーの中ではとくに、カルボキシメチルセルロースを使用することが望ましい。

- 20 上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナや、ムライト、アルミナ、シリカ等からなるセラミックファイバー等を使用することができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかではシリカーアルミナファイバーが望ましい。

- 上記無機粒子としては、例えば、炭化物や、窒化物等を使用することができ、
- 25 具体的には、炭化珪素や、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスカ等を使用することができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子の中ではとくに、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

上記シール材層は、緻密体からなるもの、または多孔質体であってもよいが、本発明のフィルタを内燃機関の排気通路に設置する場合、セラミックブロックの外周から排気ガスが漏れ出すことを防止する必要があるから、緻密体層からなるものにすることが望ましい。

- 5 本発明のハニカムフィルタは、集合体型ハニカムフィルタにすることで、どのような大きさのものでも、部材の組み合わせによって、簡単に製作が可能になるものとなった。

ところで、DPF の場合、ススを捕集して再生させるが、一度に捕集できるスス量が多くなれば、スス再生までの期間がのびるため、燃費がよくなる。従って、多量
10 のススを一度に捕集できるフィルタが望まれている。

しかしながら、多量のススを一度に再生させると、ススの急激な燃焼によって高温となり、フィルタブロックにクラックが発生することがある。この時のスス捕集量をスス限界と呼んでいる。そこで、従来のスス限界値を上げるために、フィルタ強度の予備実験を繰り返したところ、スス限界である 7 g/l 以上を満たすためのフ
15 イルタブロックの強度は、主として炭化珪素、シリコン、窒化珪素からなるフィルタの場合には、 1.3 MPa 以上であればよいことがわかった。即ち、本発明にかかるハニカムフィルタでは、セラミックブロックの強度を 1.3 MPa 程度以上とすることによって、スス限界値を上げることができるとの知見を得た

特に、集合体型ハニカムフィルタの場合には、上述したような異なる素材のものと
20 で接合することになるため、シール材の接着面や、シール材の強度自体が弱くなり、一体型ハニカムフィルタと比べると、全体の強度が低下することがわかった。そのような場合においても、一体型ハニカムフィルタと同等の強度を付与することが必要であり、そのためには、個々のセラミック部材の強度を大きくすることによって、全体の強度を向上させることができることがわかった。

25 そこで、本発明では、個々のセラミック部材の強度を 1.3 MPa 以上とし、このような範囲の強度をもつセラミック部材の複数を束ねて集合体型ハニカムフィルタとすれば、一体型ハニカムフィルタと同等の強度を有するフィルタが得られる

ことを知見した。

なお、セラミック部材の強度を 13 Mpa 以上にするには、窒化珪素の含有量は、 $0.1\sim 30$ 重量%程度にすることが必要であり、 $1\sim 18$ 重量%程度がより好ましい範囲である。

5 本発明にかかるハニカムフィルタは、図1～3を用いて説明したように、該ハニカムフィルタを構成するセラミックブロックのいずれか一方の端部における所定の貫通孔に封止材で封止されていると、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレートを捕集する排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして好適に用いることができる。

10 また、本発明のハニカムフィルタを上記排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして使用する場合、セラミックブロックの壁部には、ハニカムフィルタに再生処理を施す際、パティキュレートの燃焼を促進するための Pt 、 Rh 、 Pd 等の触媒を担持させてもよい。

15 また、本発明のハニカムフィルタのセラミックブロックに、例えば、 Pt 、 Rh 、 Pd 等の貴金属又はこれらの合金等の触媒を担持させることで、本発明のハニカムフィルタを内燃機関等の熱機関やボイラー等の燃焼装置等から排出される排気ガス中の HC 、 CO 及び NO_x 等の浄化や、液体燃料又は気体燃料の改質等を行う触媒担体として使用することができる。

20 なお、本発明のハニカムフィルタを上記触媒担体として使用する場合、上記封止材は必ずしも必要でない。

次に、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法について説明する。

本発明にかかるハニカムフィルタを、図1に示した集合型ハニカム構造体に適用する場合は、まず、上述したようなセラミック粒子と金属シリコンとを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図2に示した多孔質セラミック部材
25 20と略同形状（ハニカム状）のセラミック成形体を作製する。

また、図3に示したような、その全体が一体として形成された一体型ハニカム構造体に適用する場合においても、上述したようなセラミック粒子と金属シリコ

ンとを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図3に示したハニカムフィルタ30と略同形状のセラミック成形体を作製する。

上記原料ペーストは、製造後のセラミックブロックの気孔率が30～80%となるものであることが望ましく、例えば、炭化珪素粒子粉末（平均粒子径0.5～100 μ m）と金属シリコン粉末（平均粒子径0.5～20 μ m程度）とからなる混合粉末に、
5 バインダー、必要に応じて気孔率を高めることを目的とした造孔剤、及び分散媒液を加えたものが使用される。

なお、炭化珪素粉末原料や金属珪素原料の中には、Fe、Al、Caなどの微量の不純物を含有する場合があるが、そのまま使用してもよく、薬品洗浄などの化学的
10 な処理を施して精製したものを用いてもよい。

上記金属シリコン粉末は、後述する脱脂処理後の焼成処理中に溶けてセラミック粒子の表面を濡らし、セラミック粒子同士を結合する接合材としての役割を担う。

また、上記金属シリコン粉末の配合量は、セラミック粒子粉末の粒径や形状等によって適宜変わるものであるが、上記混合粉末100重量部に対して、5～50重量部程度であることが好ましく、10～40重量部であることがより好ましく、15～30重量部であることが最も好ましい。

5重量部未満であると、金属シリコン粉末の配合量が少なすぎ、セラミック粒子同士を結合する結合材として十分に機能することができず、得られるハニカム
20 セラミック（セラミックブロック）の強度が不十分となることがある。

一方、50重量部を超えると、得られるハニカムセラミックが緻密化しすぎ、気孔率が低くなり、上述した本発明の効果を十分に享受することができなくなることがある。また、例えば、本発明のハニカムセラミックを上記フィルタとして使用する場合、パーティキュレート捕集中の圧力損失がすぐに大きくなり、フィルタ
25 として十分に機能することができなくなるおそれがある。

上記バインダーとしては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、

エポキシ樹脂等が用いられる。

上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粒子粉末100重量部に対して、1～10重量部程度が好ましい。

上記分散媒液としては、例えば、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール、水等を使用することができる。

上記分散媒液は、原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように、適量配合される。

これらの混合粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練して原料ペーストとした後、該原料ペーストを押出成形して上記セラミック成形体を作製する。

また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等が用いられる。

さらに、上記原料ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

上記バルーンとしては、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）及びムライトバルーン等が用いられる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

そして、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機及び凍結乾燥機等を用いて乾燥させてセラミック乾燥体とした後、所定の貫通孔に封止材となる封止材ペーストを充填し、上記貫通孔に目封じする封止処理を施す。

上記封止材ペーストとしては、例えば、上記原料ペーストと同様のものが用いることができる。

次に、上記封止材ペーストが封止されたセラミック乾燥体を150～700℃程度に加熱して、上記セラミック乾燥体に含まれるバインダーを除去し、セラミック脱

脂体とする脱脂処理を施す。

- 上記脱脂処理は、上記金属シリコンが溶融する温度よりも低い温度にて実施することが望ましく、また、その脱脂雰囲気は、酸化性雰囲気であってもよく、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気であってもよい。なお、上記脱脂雰囲気は、
- 5 使用するバインダーの量やセラミック粒子の種類等を考慮して適宜最適な雰囲気が選択される。

- 次に、上記セラミック脱脂体をアルゴン雰囲気中で 1500℃程度に加熱し、1～30 分の本焼成を行う。すると、金属シリコン粉末を軟化（溶融）させ、セラミック粒子がシリコンを介して結合されて、多孔質セラミックとなり、その全体が一
- 10 体として形成されたハニカム構造体（セラミックブロック）を製造することができる。

さらに、窒素雰囲気下において、熱処理することにより炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺に窒化珪素の相を有する炭化珪素質多孔体からなる排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造することができる。

- 15 本発明の浄化用ハニカムフィルタの製造において重要なことは、窒素雰囲気中での前記熱処理を 800～1400℃の温度範囲で実施することが好ましく、1000～1350℃の温度範囲で実施することがより好ましい。800℃未満の場合には窒化珪素の相の形成が不十分であり、逆に 1400℃を超える場合には、金属珪素の融点に近くなり、所定の形状を保てない場合があるため好ましくない。したがって、
- 20 上記温度範囲で熱処理するという本発明の浄化用ハニカムフィルタの製造方法によれば、窒素量に換算して 0.1～30 重量%の窒素珪素の相を効果的に形成することができる。

- また、窒素雰囲気中での前記熱処理の時間は、5 時間を越えない時間で実施することが好ましく、0.5～4 時間、更に好ましくは、1～3 時間の熱処理の時間で
- 25 実施することがより好ましい。0.5 時間未満の場合には窒化珪素の相の形成が不十分となる場合があり、逆に、4 時間を超える場合には、金属珪素の窒化が進みすぎることがあるため好ましくない。したがって、上記温度範囲で熱処理するとい

う本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法によれば、窒素量に換算して 0.1~30 重量%の窒素珪素の相を効果的に形成することができる。

なお、従来技術の特許文献 7 は、窒素雰囲気において、1600℃、5 時間保持したので、金属珪素が窒化珪素に全て転化しており、ハニカムフィルタが、窒化珪素と炭化珪素のみからなり、その中で窒素量に換算して 31 重量%以上の窒素珪素の相となっている。

なお、前記熱処理は本焼成から連続して行ってもよく、また、本焼成の後、一旦冷却してから行ってもよい。

上述の如く製造された本発明のハニカム構造体は、セラミックブロックの所定の貫通孔の一端に封止材が充填された構造であり、上述したハニカムフィルタとして好適に用いることができる。また、この場合、上記セラミックブロックの壁部には、ハニカムフィルタに再生処理を施す際、パティキュレートの燃焼を促進するための Pt 等の触媒を担持させてもよい。

なお、本発明にかかるハニカムフィルタを内燃機関等の熱機関やボイラー等の燃焼装置等から排出される排気ガス中の HC、CO 及び NO_x 等の浄化や、液体燃料又は気体燃料の改質等を行う触媒担体として使用する場合、上記セラミックブロックの壁部に Pt、Rh、Pd 等の貴金属又はこれらの合金等の触媒を担持させればよい。この場合、上述した充填材を充填する封止処理は必ずしも必要でない。

本発明にかかるハニカムフィルタの構造が、図 1 に示したような、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成された集合体型ハニカム構造体である場合、まず、上述した方法で、多孔質セラミック部材を製作する。

次に、多孔質セラミック部材 20 の側面に、シール材層 14 となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布して順次他の多孔質セラミック部材 20 を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状の多孔質セラミック部材 20 の積層体を作製する。

なお、上記シール材ペーストを構成する材料としては、上述したようなハニカ

ムフィルタにおいて説明したのでここではその説明を省略する。

- 次に、この多孔質セラミック部材 20 の積層体を加熱してシール材ペースト層 51 を乾燥、固化させてシール材層 14 とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図 1 に示したような形状に切削することで、セラミックブロック 15 を作製する。

そして、セラミックブロック 15 の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層 13 を形成することで、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成された本発明にかかるハニカムフィルタを製造することができる。

- 10 その製造されたハニカム構造体は、セラミックブロック（多孔質セラミック部材）の所定のセルの一端に封止材が充填されたものであり、上述したハニカムフィルタとして好適に用いることができる。また、この場合、上記セラミックブロックの壁部（多孔質セラミック部材の隔壁）には、ハニカムフィルタに再生処理を施す際、パティキュレートの燃焼を促進するための Pt 等の触媒を担持させてもよい。

なお、上記集合型ハニカム構造体は、一体型ハニカム構造体と同様に、触媒担体として使用することもでき、その際には、上記セラミックブロックの壁部に Pt、Rh、Pd 等の貴金属又はこれらの合金等の触媒を担持させればよい。この場合にも、上述した充填材を充填する封止処理は必ずしも必要でない。

- 20 次に、本発明にかかるハニカムフィルタを用いた排気ガス浄化装置について説明する。

本発明のハニカムフィルタを上述したようなフィルタとして使用する場合、図 6 に示した車両の排気ガス浄化装置に設置することが望ましい。

- 25 図 6 は、本発明のハニカムフィルタが設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

図 6 に示したように、排気ガス浄化装置 600 は、主に、本発明にかかるハニカムフィルタ 60、ハニカムフィルタ 60 の外方を覆うケーシング 630、及び、

ハニカムフィルタ 60 とケーシング 630 との間に配置された保持シール材 620 から構成されており、ケーシング 630 の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管 640 が接続されており、ケーシング 630 の他端部には、外部に連結された排出管 650 が接続されている。なお、

5 図 6 中、矢印は排気ガスの流れを示している。

また、図 6 において、ハニカムフィルタ 60 の構造は、図 1 に示したハニカムフィルタ 10 と同様であってもよく、図 3 に示したハニカムフィルタ 30 と同様であってもよい。

さらに、ハニカムフィルタ 60 の壁部には、パティキュレート燃焼を促進するための Pt 等の触媒が、図示しない γ アルミナ等からなる触媒サポート材を介して担持されている。

10

このような構成からなる排気ガス浄化装置 600 では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管 640 を通ってケーシング 630 内に導入され、ハニカムフィルタ 60 のセルから隔壁を通過してこの隔壁でパティキュレートが捕集されて浄化された後、排出管 650 を通って外部へ排出されることとなる。

15

また、ハニカムフィルタ 60 の隔壁で捕集したパティキュレートを燃焼除去する再生処理は、上記壁部に担持させた触媒を用いて連続的に、又は、ある程度堆積させた後に定期的に行われる。

20 なお、上記再生処理では、排気ガスの流入側にヒータ等の加熱手段 610 を設け、該加熱手段を用いて加熱されたガスをハニカムフィルタ 60 の貫通孔の内部へ流入させることで、ハニカムフィルタ 60 を加熱し、隔壁に堆積したパティキュレートを燃焼除去させてもよい。

また、ポストインジェクション方式を用いて排気ガスを高温にしてパティキュレート燃焼除去してもよい。

25

上記排気ガス浄化装置 600 において、本発明にかかるハニカムフィルタ 60 は、その外周に保持シール材 620 が巻き付けられた状態でケーシング 630 の

内部に押し込むようにして設置される。この際、本発明にかかるハニカムフィルタ 60 には、相当な圧縮荷重がかかり、その内部に大きな内部応力が生じるが、上述した通り、本発明にかかるハニカムフィルタ 60 は、強度に優れたものであるため、クラック等が発生することなく、ケーシング 630 内に設置することができる。

実施例

以下、本発明にかかるハニカムフィルタを実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

10 (実施例 1)

まず、平均粒径 $30\mu\text{m}$ の炭化珪素原料粉末 80 重量%と、平均粒径 $4\mu\text{m}$ の金属珪素粉末 20 重量%とを配合し、得られた粉末 100 重量部に対して有機バインダーとしてメチルセルロース 10 重量部、可塑剤 2 重量部、潤滑剤 4 重量部、および水 20 重量部を加えて、均一に混合および混練して成形用の混練物を得た。得られた混練物を、押出し成形機にて外形 35 mm、長さ 150 mm、隔壁厚さ 0.3 mm、セル密度 300 セル/平方インチのハニカム形状に成形した。

次いで、マイクロ波乾燥機を用いて上記成形体を乾燥させ、その後、上記生成形体と同様の組成のペーストを各貫通孔の所定の端部に充填して封止した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた。この乾燥体を 400°C で 30 分間脱脂のための仮焼を行い、常圧のアルゴン雰囲気中で 1500°C 、15 分間焼成を行った。

次に、上記焼結体を窒素雰囲気中で 800°C 、3 時間の熱処理を行い、X線回折で確認すると、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺に窒化珪素の相を有する、気孔率が 60%である排気ガス浄化用多孔質ハニカムフィルタを作製した。

25 このようなハニカムフィルタの横断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で撮影した SEM 写真を図 5 に示す。

(実施例 2)

焼成までを前記実施例 1 と同様に行い、焼結体を窒素雰囲気中で 900 °C、3 時間の熱処理を行い、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺に窒化珪素の相を有する多孔質である排気ガス浄化用ハニカムフィルタを作製した。

5 (実施例 3)

焼成までを前記実施例 1 と同様に行い、焼結体を窒素雰囲気中で 1000 °C、3 時間の熱処理を行い、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺に窒化珪素の相を有する多孔質である排気ガス浄化用ハニカムフィルタを作製した。

10 (実施例 4)

焼成までを前記実施例 1 と同様に行い、焼結体を窒素雰囲気中で 1200 °C、1 時間の熱処理を行い、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺に窒化珪素の相を有する多孔質である排気ガス浄化用ハニカムフィルタを作製した。

15 (実施例 5)

焼成までを前記実施例 1 と同様に行い、焼結体を窒素雰囲気中で 1200 °C、3 時間の熱処理を行い、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺に窒化珪素の相を有する多孔質である排気ガス浄化用ハニカムフィルタを作製した。

20 (実施例 6)

焼成までを前記実施例 1 と同様に行い、焼結体を窒素雰囲気中で 1300 °C、1 時間の熱処理を行い、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺に窒化珪素の相を有する多孔質である排気ガス浄化用ハニカムフィルタを作製した。

25 (実施例 7)

焼成までを前記実施例 1 と同様に行い、焼結体を窒素雰囲気中で 1300 °C、3 時間の熱処理を行い、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺

に窒化珪素の相を有する多孔質である排気ガス浄化用ハニカムフィルタを作製した。

(実施例 8)

5 焼成までを前記実施例 1 と同様に行い、焼結体を窒素雰囲気中で 1400 °C、1 時間の熱処理を行い、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺に窒化珪素の相を有する多孔質である排気ガス浄化用ハニカムフィルタを作製した。

(参考例 1)

10 焼成までを前記実施例 1 と同様に行い、焼結体を窒素雰囲気中で 750 °C、3 時間の熱処理を行い、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺に窒化珪素の相を有する多孔質である排気ガス浄化用ハニカムフィルタを作製した。

(参考例 2)

15 焼成までを前記実施例 1 と同様に行い、焼結体を窒素雰囲気中で 1450 °C、3 時間の熱処理を行い、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺に窒化珪素の相を有する多孔質である排気ガス浄化用ハニカムフィルタを作製した。

(参考例 3)

平均粒径 50 μ m の炭化珪素粉末 80 重量%と、平均粒径 10 μ m の金属珪素粉末 20 重量%との混合粉末 100 重量部に、平均粒径 20 μ m のアクリル樹脂系の球状粒子を 20 重量部添加し、さらに有機バインダーとしてメチルセルロース 10 重量部、可塑剤 2 重量部、潤滑剤 4 重量部、および水 20 重量部を加えて、均一に混合および混練して成形用の混練物を得た。得られた混練物を、押出し成形機にて外形 35 mm、長さ 150 mm、隔壁厚さ 0.3 mm、セル密度 300 セル/平方インチのハニカム形状に成形した。

次に、マイクロ波乾燥機を用いて上記成形体を乾燥させ、その後、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填して封止した後、乾燥機を用いて

再び乾燥させる。その乾燥体を 400 °C で 30 分間脱脂のための仮焼を行い、窒素雰囲気下で、1000°C まで 400°C/h で昇温した後、1400°C まで 400°C/h で昇温し、さらに 1400 °C で 10 時間の焼成を行って、炭化珪素－窒化珪素の相を有するハニカム構造の多孔質焼結体を作製した。なお、この多孔質焼結体を X 線回折により調べたところ、シリコンに対応するピークを見出すことができなかった。

(比較例 1)

焼成までを前記実施例 1 と同様に行い、その後の熱処理は行わないで、主として炭化珪素粉末および金属珪素粉末からなる多孔質である排気ガス浄化用ハニカムフィルタを作製した。

10 (比較例 2)

焼成までを前記実施例 1 と同様に行い、焼結体を大気中で 1200 °C、3 時間の熱処理を行い、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺に酸化珪素の相を有する多孔質である排気ガス浄化用ハニカムフィルタを作製した。

(比較例 3)

- 15 平均粒径 5 μ m の炭化珪素原料粉末 60 重量%と、平均粒径 0.5 μ m の炭化珪素原料粉末 40 重量%とを配合し、得られた粉末 100 重量部に対して有機バインダーとしてメチルセルロース 5 重量部、可塑剤 1 重量部、潤滑剤 2 重量部、および水 10 重量部を加えて、均一に混合および混練して成形用の混練物を得た。得られた混練物を、押出し成形機にて外形 35 mm、長さ 150 mm、隔壁厚さ 0.3 mm、セル密度 300 セル/平方インチのハニカム形状に成形した。

- 次に、マイクロ波乾燥機を用いて上記成形体を乾燥させ、その後、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填して封止した後、乾燥機を用いて再び乾燥させる。その乾燥体を 400 °C で 30 分間脱脂のための仮焼を行い、常圧のアルゴン雰囲気化で 2200 °C、3 時間焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。

(物理特性試験)

上記実施例 1 ～ 8、参考例 1 ～ 3、および比較例 1 ～ 3 にしたがって作製した、

各焼結体について試験片を切り出し、加圧酸分解、水蒸気蒸留分離、中和滴定方法にて窒素量を測定し、その後、窒化珪素量に換算した。

- また、前記試験片を切り出す前の各焼結体（ハニカム構造体）について、材料試験機（インストロン INSTRON 5582）を用いて、室温条件下での 3 点曲げ試験（JIS 5 R1601-1995 に準拠）によって強度を算出した。

さらに、6 規定の硫酸溶液、および 6 規定の水酸化ナトリウム溶液を用いて、酸及びアルカリに対する腐食試験を行い、結果を表 1 に示した。

- なお、表 1 中の耐酸性、耐アルカリ性の評価は、×印は室温、24 時間浸漬にて重量減少あり、△印は沸騰状態、24 時間浸漬にて重量減少あり、○印は沸騰状態、24 時間浸漬にて重量減少なし、として評価した。

【表 1】

| | 熱処理（条件） | 窒化珪素量 （重量％） | 強度 （MPa） | 耐酸性 | 耐アル カリ性 |
|-------|---------------------------|----------------|-------------|-----|------------|
| 実施例 1 | 窒素雰囲気、800°C×3 時間 | 0.1 | 12.5 | △ | △ |
| 実施例 2 | 窒素雰囲気、900°C×3 時間 | 1.0 | 14.3 | ○ | ○ |
| 実施例 3 | 窒素雰囲気、1000°C×3 時間 | 2.6 | 15.4 | ○ | ○ |
| 実施例 4 | 窒素雰囲気、1200°C×1 時間 | 6.4 | 15.6 | ○ | ○ |
| 実施例 5 | 窒素雰囲気、1200°C×3 時間 | 10.3 | 16.6 | ○ | ○ |
| 実施例 6 | 窒素雰囲気、1300°C×1 時間 | 13.1 | 15.9 | ○ | ○ |
| 実施例 7 | 窒素雰囲気、1300°C×3 時間 | 17.3 | 13.8 | ○ | ○ |
| 実施例 8 | 窒素雰囲気、1400°C×1 時間 | 27.8 | 12.7 | ○ | ○ |
| 参考例 1 | 窒素雰囲気、750°C×3 時間 | 0.05 | 12 | × | × |
| 参考例 2 | 窒素雰囲気、1450°C×3 時間 | 32.8 | 6.4 | ○ | ○ |
| 参考例 3 | 窒素雰囲気、1400°C×10 時間 | 57.0 | 2 | ○ | ○ |
| 比較例 1 | なし | 0.0 | 12 | × | × |
| 比較例 2 | 大気中、1200°C×3 時間 | 0.0 | 12 | ○ | × |
| 比較例 3 | SiC 再結晶法（本焼成 2200°C×3 時間） | 0.0 | 60 | ○ | △ |

また、ハニカムフィルタに含まれる窒化珪素量に対する強度の変化をプロットしたグラフを図 4 に示した。

- 15 表 1 からわかるように、実施例 1 にかかるセラミックフィルタは、窒化珪素量が

0. 1 重量%と比較的に少ないので、耐酸性および耐アルカリ性においてやや劣るものの、窒化珪素量が 1. 0~27. 8 重量%の範囲にある実施例 2~8 にかかるセラミックフィルタは、炭化珪素粉末および金属珪素粉末の表面もしくはそれらの周辺に窒化珪素の相を有することで、耐酸性および耐アルカリ性が向上している。

- 5 また、表 1 および図 1 からわかるように、窒化珪素量が 0. 1~30 重量%の範囲では、セラミックフィルタの強度が比較的に大きく、特に、窒化珪素量が 1~15 重量%の範囲では、強度が著しく改善されている。

一方、窒化珪素量が 0. 1 重量%未満の場合（参考例 1）には、窒化珪素の膜がほとんどない状態になるため、耐酸性および耐アルカリ性が弱いことが確認された。また、このケースでは、強度の向上もないこともわかった。逆に、窒化珪素
10 量が 30 重量%を超える場合（参考例 2、参考例 3）においては、耐酸性および耐アルカリ性に優れているが、強度が極めて小さいことがわかった。これは、炭化珪素の結合部である金属珪素が完全に窒化されること、もしくは窒化珪素のウィスカを多量に生成することに起因するものと考えられる。

15

産業上の利用可能性

本発明にかかる排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去するフィルタや、触媒担体等として用いられる。

- 20 以上説明したように、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタは、炭化珪素のような耐火性粒子を含みながらも、その製造時において比較的低い温度で焼結させることができるので、製造コストを抑えることができるとともに歩留まりが向上し、安価に提供することができる。

また、炭化珪素粉末およびシリコン粉末の表面もしくはそれらの周辺に窒化珪素の相が形成されているために、高い熱伝導率を有するとともに耐酸性、耐アル
25 カリ性および強度が改善されており、排気ガス浄化用フィルタ及び触媒担体として好適に使用することができる。

また、本発明の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法においては、所定の工程及び条件によって、炭化珪素粉末およびシリコン粉末の表面もしくはそれらの周辺に、窒化珪素の相を確実に形成することができる。

請求の範囲

1. 軸線方向に沿って多数のセルが設けられ、これらのセルのうちの一部分が、一方の端部側では封止され、他方の端部側では開放されてなる構造を有し、かつ隣り合う各セルを隔てる隔壁の一部又は全部が、粒子捕集用フィルタとして機能するように構成された、ハニカム構造の多孔質セラミック部材の1または2以上の集合体からなる排気ガス浄化用ハニカムフィルタにおいて、前記セラミック部材が、炭化珪素、シリコンおよび窒化珪素を含むものからなることを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。
2. 前記セラミック部材中に含まれる窒化珪素の含有量は、0.1～30 重量%であることを特徴とする請求の範囲1に記載の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。
3. 前記セラミック部材は、隔壁の一部又は全部に触媒が付与されていることを特徴とする請求の範囲1または2に記載の排気ガス浄化用ハニカムフィルタ。
4. 炭化珪素粉末に、シリコン粉末および有機バインダーを混練し、得られた混練物を、ハニカム構造を有するセラミック部材として成形し、このセラミック部材の軸線方向に沿って設けられた多数のセルのいずれか一方の端部のみを目封し、次いで、仮焼して前記有機バインダーを除去してから本焼成し、その後、本焼成したセラミック部材を窒素雰囲気下において 800～1400 °C の温度範囲で熱処理することにより、炭化珪素、シリコンを窒化させることにより、炭化珪素、シリコンおよび窒化珪素を含有する多孔質セラミックフィルタを得ることを特徴とする排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法。
5. 前記多孔質セラミックフィルタに含まれる窒化珪素の含有量は、0.1～30 重量%であることを特徴とする請求の範囲4に記載の排気ガス浄化用ハニカムフィルタの製造方法。

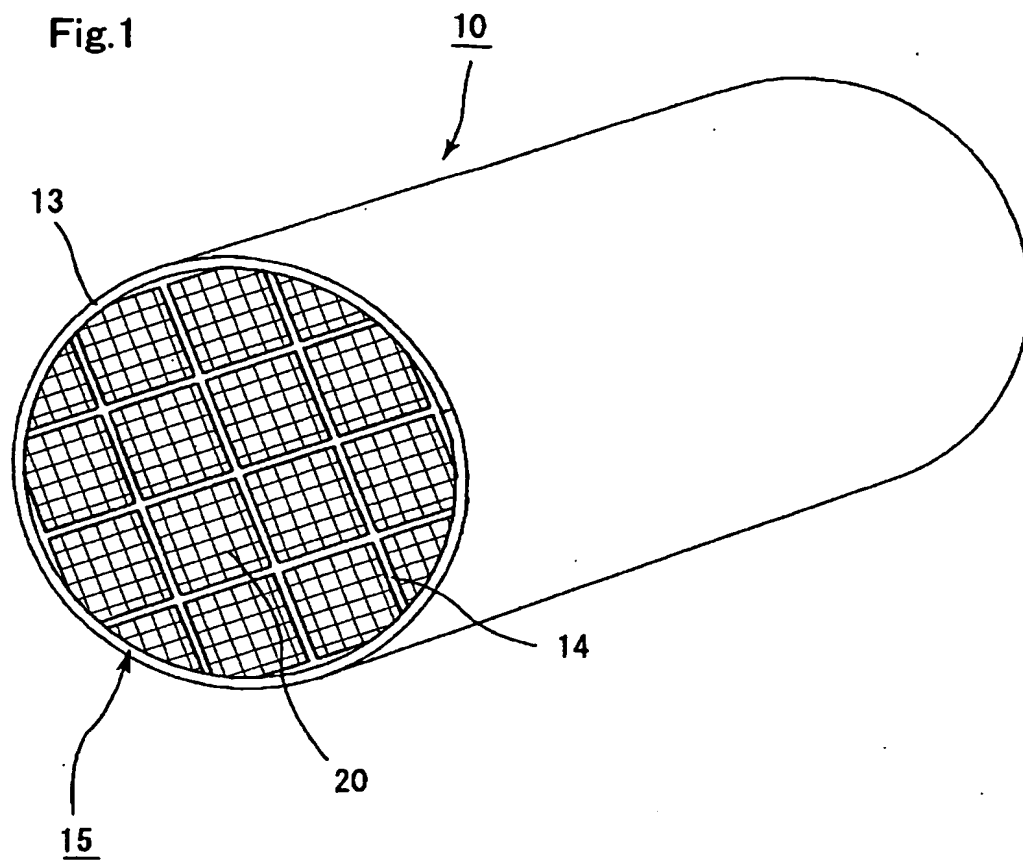


Fig.2

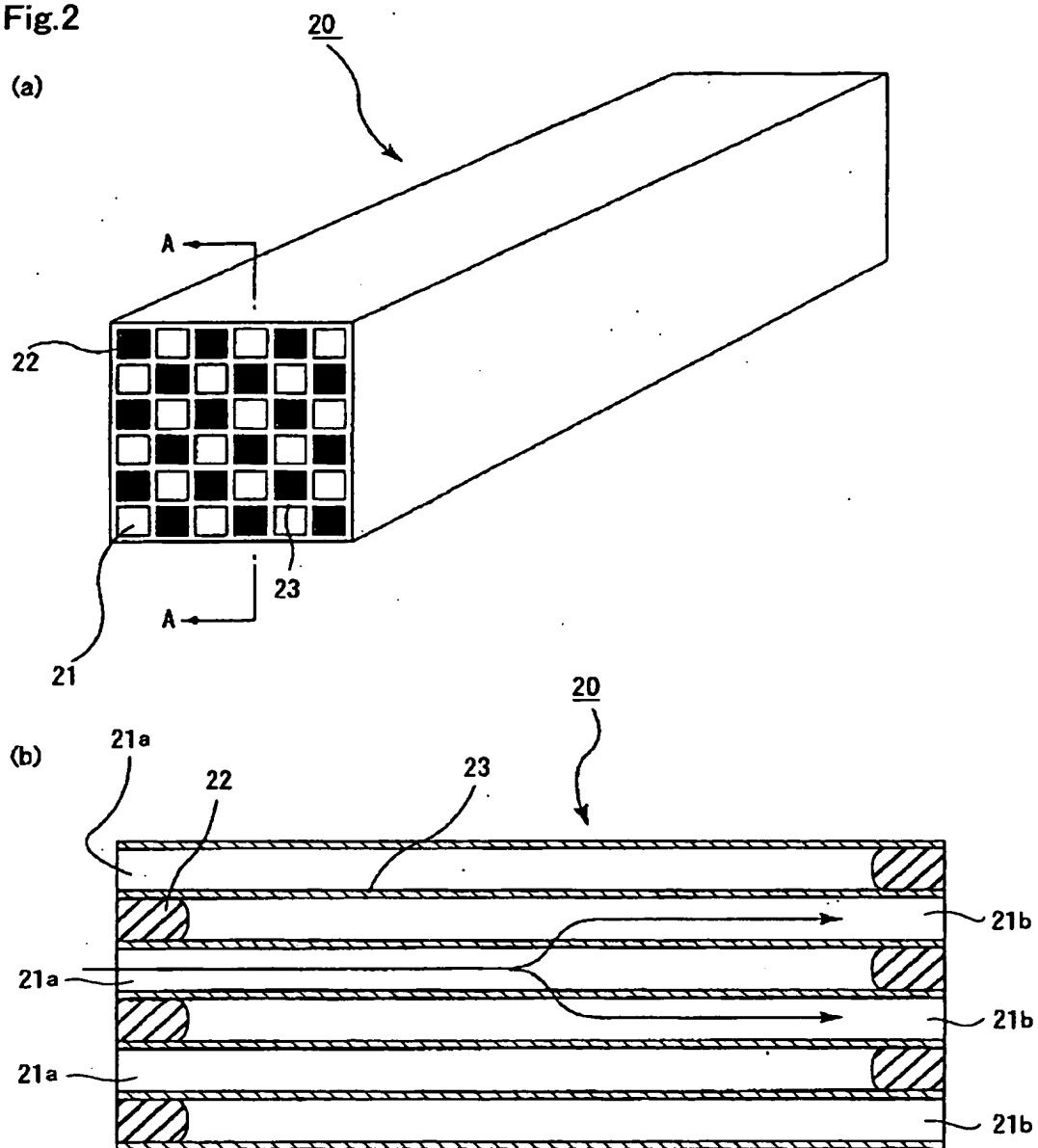


Fig.3

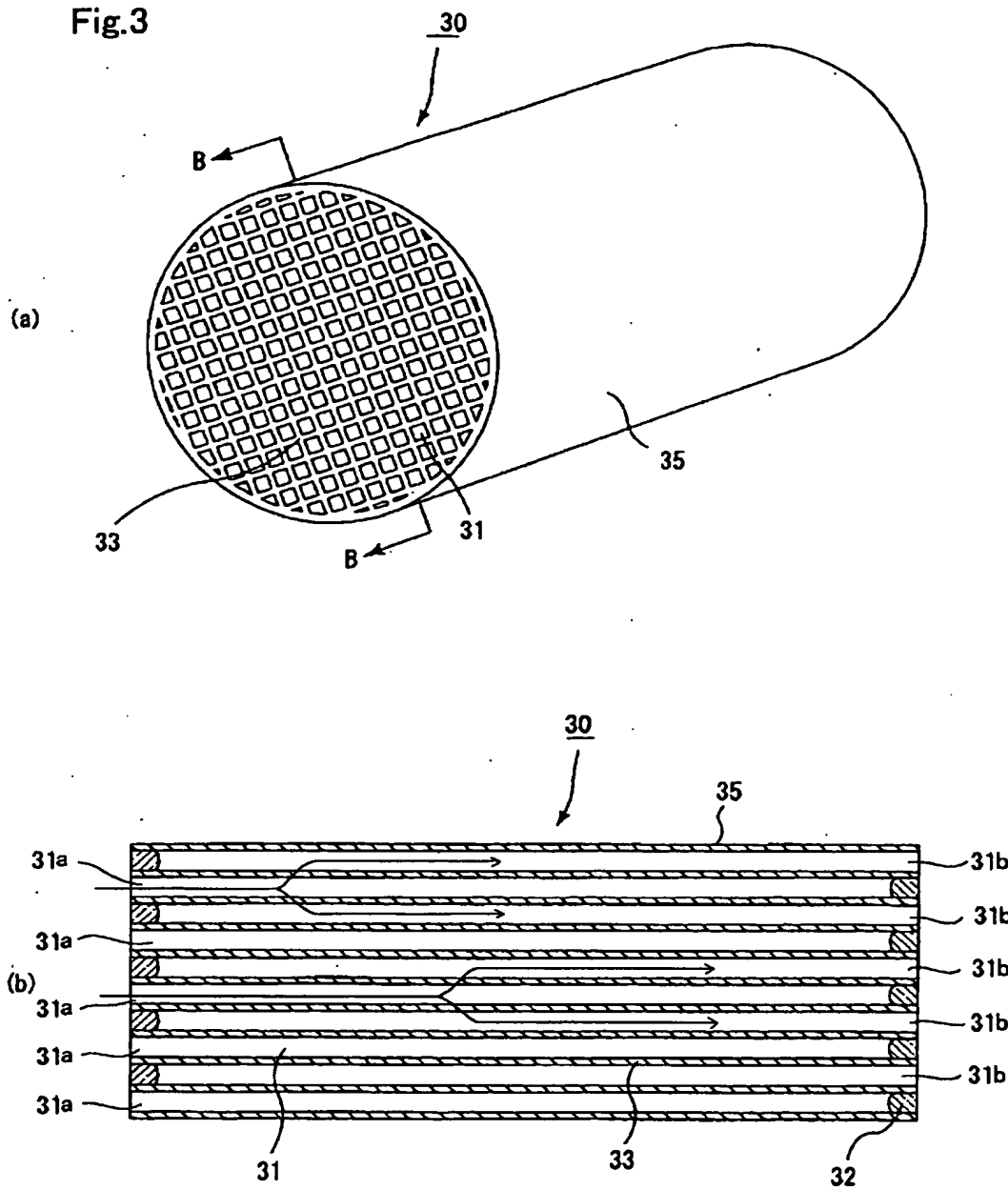


Fig.4 窒化珪素量に対する強度の変化

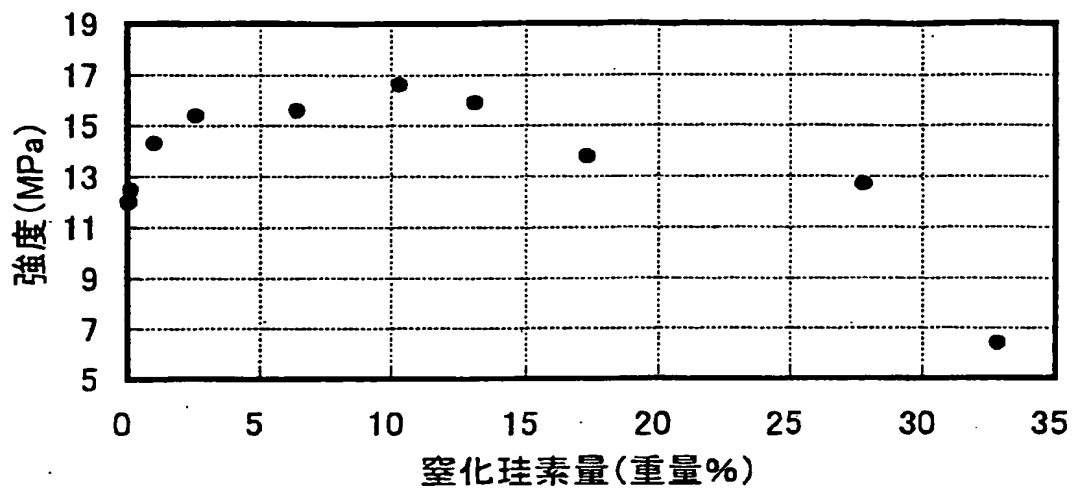


Fig.5

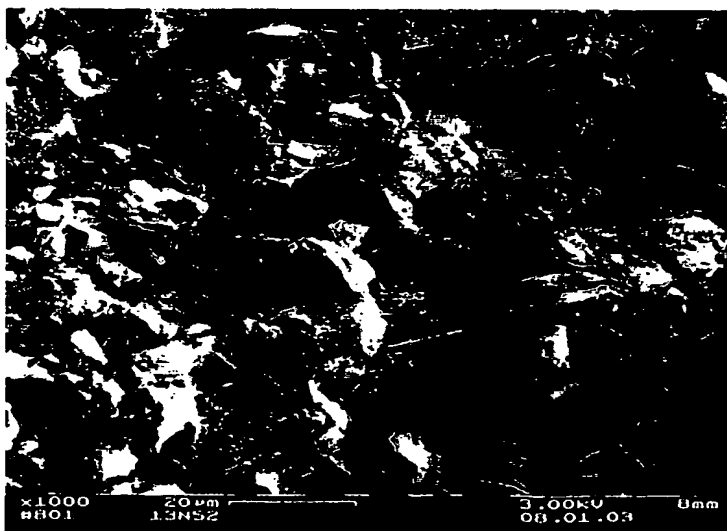
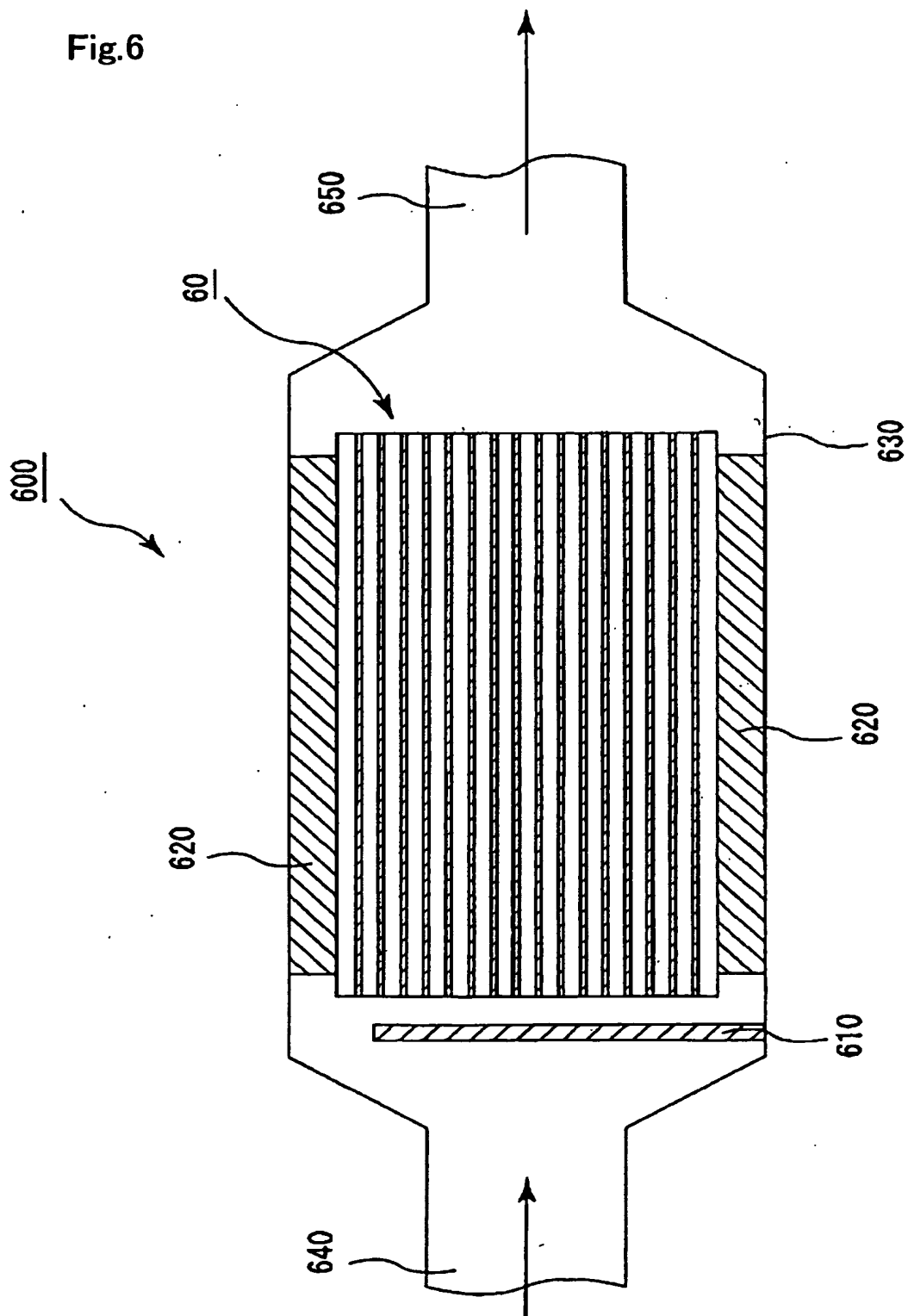


Fig.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D53/86, 39/00, 39/14, 39/20, F01N3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D53/86, 39/00, 39/14, 39/20, F01N3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X A | JP 2003-161136 A (NGK Insulators, Ltd.), 06 June, 2003 (06.06.03), Claims; Par. Nos. [0008], [0012], [0018], [0022], [0027]; drawings & WO 2003/011427 A1 | 1-3 4,5 |
| P,X | JP 2004-167440 A (NGK Insulators, Ltd.), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims; Par. Nos. [0029], [0035]; Fig. 2 (Family: none) | 1,3 |
| A | JP 2003-247412 A (NGK Insulators, Ltd.), 05 September, 2003 (05.09.03), & WO 2003/053880 A1 & JP 2003-246674 A | 1-5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 August, 2004 (19.08.04)

Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007771

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2003-154224 A (Corning Inc.), 27 May, 2003 (27.05.03), & US 2003/0057581 A1 | 1-5 |
| A | JP 2002-356384 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2002-326879 A (NGK Insulators, Ltd.), 12 November, 2002 (12.11.02), (Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2002-154882 A (NGK Insulators, Ltd.), 28 May, 2002 (28.05.02), & WO 2002/040423 A1 & EP 1340735 A1 & US 2003/0021949 A1 | 1-5 |
| A | JP 63-30366 A (Hitachi, Ltd.), 09 February, 1988 (09.02.88), (Family: none) | 1-5 |
| P,A | JP 2004-83354 A (Noritake Co., Ltd.), 18 March, 2004 (18.03.04), (Family: none) | 1-5 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D53/86, 39/00, 39/14, 39/20, F01N3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D53/86, 39/00, 39/14, 39/20, F01N3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X A | J P 2003-161136 A (日本碍子株式会社) 2003.06.06 特許請求の範囲, 【0008】, 【0012】, 【0018】, 【0022】, 【0027】, 図面 &WO 2003/011427 A1 | 1-3 4, 5 |
| P, X | J P 2004-167440 A (日本碍子株式会社) 2004.06.17 特許請求の範囲, 【0029】, 【0035】, 図2 (ファミリーなし) | 1, 3 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.08.2004

国際調査報告の発送日

07.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後 藤 政 博

4 G

8 9 2 6

電話番号 03-3581-1101 内線 6787

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 2003-247412 A (日本碍子株式会社) 2003. 09. 05 &WO 2003/053880 A1 &JP 2003-246674 A | 1-5 |
| A | JP 2003-154224 A (コーニング インコーポレイ テッド) 2003. 05. 27 &US 2003/0057581 A1 | 1-5 |
| A | JP 2002-356384 A (旭硝子株式会社) 2002. 12. 13 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 2002-326879 A (日本碍子株式会社) 2002. 11. 12 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | JP 2002-154882 A (日本碍子株式会社) 2002. 05. 28 &WO 2002/040423 A1 &EP 1340735 A1 &US 2003/0021949 A1 | 1-5 |
| A | JP 63-30366 A (株式会社日立製作所) 1988. 02. 09 (ファミリーなし) | 1-5 |
| P, A | JP 2004-83354 A (株式会社ノリタケカンパニーリ ミテッド) 2004. 03. 18 (ファミリーなし) | 1-5 |